

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-171691

(43)Date of publication of application : 29.06.1999

(51)Int.Cl.

C30B 23/00
C30B 29/36

(21)Application number : 09-362250

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV
LAB INC
DENSO CORP

(22)Date of filing : 11.12.1997

(72)Inventor : OKAMOTO ATSUSHITO
SUGIYAMA NAOHIRO
TANI TOSHIHIKO
KAMIYA NOBUO
HIROSE FUSAO

(54) AGENT FOR FIXING SEED CRYSTAL AND PRODUCTION OF SINGLE CRYSTAL WITH THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an agent for fixing a seed crystal, comprising a carbohydrate, heat-resistant particles and a solvent, capable of fixing the seed crystal to a site for loading the seed crystal at room temperature without requiring a special treatment, and enabling the production of the large area single crystal of SiC or the like by a sublimation method.

SOLUTION: This agent for fixing a seed crystal for growing a single crystal to a site for loading the seed crystal comprises a carbohydrate, heat-resistant particles and a solvent. The carbohydrate comprises a saccharide or its derivative, preferably glucose, cellulose or their derivatives. The heat-resistant particles comprise graphite particles or ceramic particles, and it is especially preferably that the particles having different sizes and shapes are combined with each other so as to improve their filling rates. The solvent is preferably water or an alcohol which dissolves or disperses the carbohydrate and is evaporable at room temperature or its near temperature. The carbohydrate, the heat-resistant particles and the solvent are used in a properly selected ratio in the state of liquid, paste, wax or the like. The sufficient adhesive strength of the seed crystal is obtained by coating a site for loading a seed crystal with the agent for fixing the seed crystal, loading the seed crystal on the site at the ordinary temperature at the atmospheric pressure, pressure-bonding the seed crystal, and subsequently leaving the seed crystal behind.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-171691

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月29日

(51) Int.Cl.⁴

C 3 0 B 23/00

29/36

識別記号

F I

C 3 0 B 23/00

29/36

A

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平9-362250

(22) 出願日

平成9年(1997)12月11日

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1

(71) 出願人 000004260

株式会社デンソー

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地

(72) 発明者 岡本 篤人

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 専 経夫 (外2名)

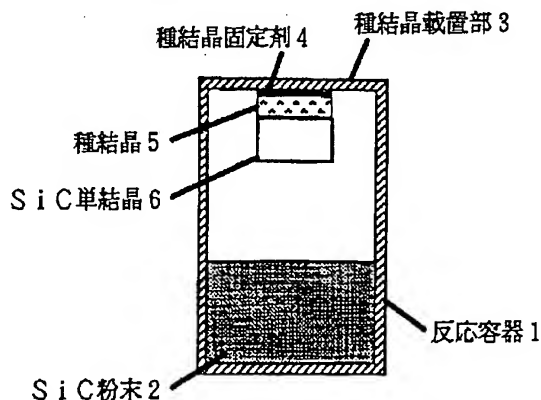
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 種結晶固定剤及びそれを用いた単結晶の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高温熱処理などの特別な接着工程を付加することなく種結晶を種結晶載置部に容易に設置することができ、且つ適用後の単結晶成長工程において、大面積の単結晶インゴットを高品質にしかも再現性良く製造することができる種結晶固定剤及びそれを用いた単結晶の製造方法を提供する。

【解決手段】 炭水化合物と耐熱性微粒子と溶媒とからなる種結晶固定剤を用いて単結晶成長用の種結晶5を種結晶載置部3に固定する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭水化物と耐熱性微粒子と溶媒とからなることを特徴とする、単結晶成長用の種結晶を種結晶載置部に固定するための種結晶固定剤。

【請求項2】 単結晶成長用の種結晶を種結晶載置部に固定する工程と、上記種結晶に単結晶を成長させる工程とを少なくとも有する単結晶の製造方法において、上記種結晶を種結晶載置部に固定する工程で使用する種結晶固定剤が、炭水化物と耐熱性微粒子と溶媒とからなることを特徴とする単結晶の製造方法。

【請求項3】 上記種結晶を種結晶載置部に固定する工程において、上記種結晶と種結晶載置部との間に上記種結晶固定剤を介在させた後、上記種結晶を種結晶載置部に加圧して固定することを特徴とする請求項2記載の単結晶の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、種結晶を種結晶載置部に好適に接着・固定することにより、種結晶上に欠陥の少ない単結晶を容易に成長させることができる種結晶固定剤及びそれを用いた単結晶の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】高性能の半導体基板材料として、高品質、大面積の炭化珪素(SiC)単結晶の開発が求められている。単結晶成長に使用される種結晶としては、例えば、昇華法によって得られた炭化珪素単結晶基板、化学蒸着法によって得られた炭化珪素単結晶膜などが挙げられる。炭化珪素単結晶は、種結晶上に原料ガスを供給して結晶化させることにより得ることができる。この場合、種結晶を種結晶載置部に固定する方法は、(1)機械力学的な方法、及び(2)固着物質の熱処理による化学的な方法に大別することができる。以下具体的を示す。

【0003】(1) 機械力学的な方法

I. 実公平4-42911号公報

載置部の保持面を種結晶と略同一形状にし、種結晶をカーボン製のL字部材で保持面に固定し、望ましくは、載置部の保持面にSi層、種結晶を順次積層し、熱処理により種結晶と載置部を炭化珪素(SiC)化することによって一体に固着する方法。

II. 特開平1-305898号公報

種結晶載置部に少なくとも1条の凸部を設け、種結晶裏面に上記凸部に合致するように形成した少なくとも一条の溝に該凸部を挿入することによって、炭化珪素種結晶基板を保持する方法。

【0004】(2) 化学的な方法

III. W. S. Yoo et al. J. Crystal Growth 99 (1990) 278-283

炭化された砂糖を用いて、炭化珪素種結晶を載置部に保

持する方法。

IV. O. Kordina et al. Appl. Phys. Lett. 69 No10 (1996) 1456-1458

溶融グルコースを用いて、炭化珪素種結晶を載置部に保持する方法。

V. 特開平9-110584

種結晶と保持部の間に介在する炭化層により、種結晶が保持部に結合された状態で単結晶を成長させる方法。介在する炭化層は、フェノール樹脂やノボラック樹脂などの高分子材料を含有する液状接着剤の高温炭化処理によって得られる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記I, IIの機械力学的な固定方法では、種結晶と載置部の密着接合を実現することは困難である。そのために、種結晶の面内温度分布が均一でなくなり、成長する単結晶中の欠陥(結晶格子欠陥)の増大等の結晶性の悪化が生じる。又、種結晶と載置部の間に隙間が存在するためこの隙間で種結晶の再結晶化が進行し、成長する単結晶中に大きな欠陥が誘発される。上記III, IV, Vの化学的な固定方法では、単結晶成長工程に先だって、高温熱処理による固定剤の炭化工程を必要とするため作業が複雑である。更に、炭化工程により液状固定剤の大きな体積減少が起こるため、種結晶と載置部の不均一固着による好ましくない種結晶の歪みの発生や、上記体積減少の結果生じた隙間で種結晶の再結晶化が起こる危険がある。

【0006】本発明は上記従来技術の問題点を解決するためのものであり、その目的とするところは、単結晶成長工程に先立って種結晶及び/又は種結晶載置部に室温にて塗布するのみで、高温熱処理などの特別な固定工程を付加することなく種結晶を種結晶載置部に容易に設置することができ、且つ適用後の単結晶成長工程において、大面積の単結晶インゴットを高品質にしかも再現性良く製造することができる種結晶固定剤及びそれを用いた単結晶の製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明の単結晶成長用の種結晶を種結晶載置部に固定するための種結晶固定剤は、炭水化物と耐熱性微粒子と溶媒とからなることを特徴とする。又、本発明の単結晶の製造方法は、単結晶成長用の種結晶を種結晶載置部に固定する工程と、上記種結晶に単結晶を成長させる工程とを少なくとも有する単結晶の製造方法において、上記種結晶を種結晶載置部に固定する工程で使用する種結晶固定剤が、炭水化物と耐熱性微粒子と溶媒とからなることを特徴とする。本発明の単結晶の製造方法において、上記種結晶を種結晶載置部に固定する工程において、上記種結晶と種結晶載置部との間に上記種結晶固定剤を介在させた後、上記種結晶を種結晶載置部に加圧して固定することが好ましい。

【0008】

【発明の実施の形態】炭水化物としては、糖類（例えば、単糖類及び多糖類）及びその誘導体などを広汎に使用することができる。これらは単独で使用してもよいし、又は組み合わせて使用してもよい。単糖類としては、例えばグルコースが高純度のものを容易に入手することができ、使い易く、好ましい。同様に、多糖類としては、セルロース及びその誘導体（例えば、アセチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどのセルロースエーテル）が好ましい。

【0009】耐熱性微粒子は、耐熱性が高く且つ高温に加熱された場合に種結晶に悪影響を与えない材料からなる微粒子、例えば、黒鉛微粒子、セラミック微粒子等を単独で又は組み合わせて使用することができる。高温加熱時に炭水化物からも黒鉛微粒子が生じるので、耐熱性微粒子として黒鉛微粒子を使用することは、適合性の観点から好ましい。セラミック微粒子に用いるセラミック材料（例えば、炭化物、酸化物、窒化物、硼化物、又はこれらの組み合わせ）は、種結晶、種結晶載置部、高温加熱時に炭水化物から生じる黒鉛微粒子との適合性や、得ようとする単結晶の不純物源とならないこと等を考慮して選択する。このような耐熱性微粒子を固定面に導入することによって、高温加熱時における固定空間の充填率を微粒子を用いない場合に比較して向上させることができる。耐熱性微粒子の大きさ、形状、平均粒径等の性状は、種結晶が種結晶載置部に好適に接着・固定されるように適宜選択する。耐熱性微粒子は、大きさや形状がほぼ同一であるものを用いてもよいが、例えば、大きさや形状が異なるものを複数組み合わせて用いると、高温加熱処理後の耐熱性微粒子の充填率が向上するので好ましい。

【0010】溶媒は、炭水化物を溶解する及び／又は分散させることができ、室温若しくはそれに近い温度で揮発させることが可能であり、種結晶、種結晶載置部、炭水化物、耐熱性微粒子に悪影響を及ぼさず（例えば、これらに対して不活性）、作業環境を悪化させない（例えば、無毒性又は低毒性、非燃焼性又は低燃焼性）ものが好ましい。それ故、溶媒は、例えば炭水化物の種類などに応じて有機又は無機溶媒の中から適宜選択する。上記溶媒は、同種又は異種のものを単独又は組み合わせて用いてよい。例えば、上記溶媒は水及び／又はアルコール（例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール等）が好ましい。

【0011】炭水化物：耐熱性微粒子：溶媒の比率は、種結晶の適切な接着・固定強度が得られるように適宜選択する。それ故、本種結晶固定剤の形態は比較的低粘性の液体状であってもよいし、ペースト状、グリース状、ワックス状であってもよい。なお、本発明の及び本発明の方法に用いる種結晶固定剤は、前述の成分以外に所望

により他の添加剤、例えば界面活性剤、安定剤等の適量を含んでよい。

【0012】したがって、本発明の及び本発明の方法に用いる種結晶固定剤において、下記のものが好ましい。

a) 炭水化物としてセルロース、耐熱性微粒子として黒鉛微粒子、溶媒としてアルコールを用いる種結晶固定剤。

b) 炭水化物としてセルロースエステル、耐熱性微粒子として黒鉛微粒子、溶媒として水及び／又は有機溶媒を用いる種結晶固定剤。

c) 炭水化物としてグルコース、耐熱性微粒子として黒鉛微粒子、溶媒として水及び／又は有機溶媒を用いる種結晶固定剤。

【0013】

【実施例】以下の実施例及び比較例により、本発明を更に詳細に説明する。図1は、本発明の種結晶固定剤を使用して、炭化珪素単結晶を製造する場合に用いる昇華法成長装置の概略構成図である。グラファイト製の反応容器1内に原料となるSiC粉末2を所定量入れ、反応容器1の蓋体でもあるグラファイト製の種結晶載置部3を被せる。種結晶固定剤4により、種結晶5を種結晶載置部3の中央に接着・固定する。次いで反応容器1を加熱炉（図示せず）内に収納して加熱する。炭化珪素単結晶の成長時には、グラファイト製の抵抗発熱体（図示せず）による加熱調整と不活性ガス等の圧力調整が行われる。具体的には、原料粉末温度：約2200～2400℃、種結晶温度：約2100℃～2300℃、雰囲気圧力：約1 Torr～数十Torrにて、炭化珪素単結晶が種結晶5の上に成長・形成される。

【0014】実施例1

図2は、種結晶載置部3への種結晶5の設置方法を示す工程図である。まず図2(a)に示すように、グラファイト製の種結晶載置部3に、炭水化物と耐熱性微粒子と溶媒とからなる、液状接着剤の形態の種結晶固定剤4を塗布する。本実施例では、炭水化物としてセルロースを、耐熱性微粒子として黒鉛微粒子を、溶媒としてイソプロピルアルコールを、各々用いた。なお以下に、黒鉛微粒子として平均粒径：約1μmの微粒子を使用した例を述べるが、平均粒径：1μm以下の黒鉛微粒子を用いても同様な効果が得られる。更に、複数の粒径の異なる黒鉛微粒子を用いると、黒鉛微粒子の充填率が上がるため接着状態はより好ましくなる。図2(b)に示すように、種結晶載置部3に種結晶固定剤4を塗布後、常温常圧にて種結晶5を種結晶固定剤4の上に載せる。その際、矢印の如く、例えば化学洗浄を行ったテフロン製ピストン等で種結晶5を、例えば約0.1MPa程度の圧力で加圧接着することにより、更に好ましい接着状態が得られる。この状態で例えばクリーンベンチ内で常温放置すると、種結晶固定剤の中、イソプロピルアルコールは揮発し、種結晶5と種結晶載置部3の間にはセルロー

スと黒鉛微粒子が残存する。この状態で種結晶5と種結晶載置部3が常温で接着する化学的メカニズムは明らかではないが、高温加熱処理等の特別な接着工程を経ることなく、上記工程により充分な接着強度が得られる。又、種結晶5と種結晶載置部3の間に略全域にわたってセルロースと黒鉛微粒子が均一に分散されるため、単結晶成長時の種結晶5の面内温度分布が均一になることが予想される。この状態のまま、図1に示す昇華法成長装置に配置して、従来の昇華法工程にてSiC単結晶6を成長させることが可能である。

【0015】得られた単結晶インゴットを成長方向に平行に切断し、次いで研磨を行い、断面を顕微鏡にて観察した。断面観察の結果、通常、種結晶5と種結晶載置部3の間で起こる炭化珪素の再結晶化が抑制されており、成長開始から終了まで均質で良好な単結晶が得られた。本実施例では、昇華法成長装置として、上部に種結晶、下部に原料を対向配置する装置を用いる場合を述べたが、これ以外の装置、例えば上部に原料、下部に種結晶を配置する装置を用いる場合についても、本種結晶固定剤を適用可能である。更に、加熱方式も従来周知の高周波誘導加熱方式を用いても、同様な効果が得られる。

【0016】実施例2

本実施例では、セルロースエーテルの一種であるカルボキシメチルセルロースと黒鉛微粒子を水に溶解・分散させた液状接着剤の形態の種結晶固定剤4を用いた。実施例1の場合と同様な接着工程により、充分な接着強度を有する均一接着を実現することができる。実施例1の場合と同様、接着後、例えばクリーンベンチ内で常温放置しても良いが、ホットプレート等を用いて約200℃で約10分熱処理しても同様な接着効果を得ることができる。得られた単結晶の断面観察の結果、種結晶5と種結晶載置部3の間で起こる炭化珪素の再結晶化が抑制されており、成長開始から終了まで均質で良好な単結晶が得られた。上述以外の本種結晶固定剤でも同様な効果が得られる。

【0017】比較例A

本比較例Aでは、珪素微粒子とセルロース微粒子をイソプロピルアルコールに分散させた液状接着剤の形態の種結晶固定剤4を用いた。実施例1の場合と同様に固定後、クリーンベンチ内で常温放置して、イソプロピルアルコールを揮発させた。室温においては、実施例1、2の場合と同様な固定強度を有する均一固定を実現することができる。しかし、得られた単結晶の断面観察の結果、種結晶5と種結晶載置部3の間で、炭化珪素の再結晶化が生じたことが判った。単結晶の成長工程の昇温過程において、珪素微粒子が融解、蒸発し、種結晶と種結晶載置部の間に隙間が生じたこと及び/又は、過飽和な珪素蒸気がこの隙間における再結晶化を促進したことがその原因と推定される。本比較例Aの結果は、得ようとする単結晶とその成長温度によって、好ましい耐熱性微

粒子を適宜選択する必要があることを示唆している。

【0018】上記実施例1、2では、炭化珪素の単結晶成長について述べたが、それ以外の結晶、例えばGa₄N₃, ZnSe, ZnS, CdS, CdTe, AlN, BN等の製造にも、本発明の種結晶固定剤を適用可能である。

【0019】比較試験

種結晶固定剤の種類と炭化珪素単結晶の欠陥密度との関係を調べるために、以下の3種類の系の種結晶固定剤について実施例1と同様の実験を行い、得られた炭化珪素単結晶の結晶格子欠陥の密度を測定した。結果をまとめて示す。

耐熱性微粒子を含まない系（比較例）

本系は、例えばセルロース、グルコース、セルロースエーテル等と溶媒とからなる系である。

欠陥密度：1.04～1.05 / cm²

耐熱性微粒子分散系（本発明例）

欠陥密度：1.03～1.04 / cm²

合成高分子材料系（比較例）

本系は、例えばノボラック樹脂、クロロメチル化ポリスチレン樹脂等と溶媒とからなる系である。

欠陥密度：1.04～1.05 / cm²

このように、本発明の種結晶固定剤を用いれば種結晶と種結晶載置部の間に生じる隙間が小さくなり、その結果、炭化珪素の再結晶化が抑制されるので種結晶の面内温度分布が均一となり、欠陥密度が減少する。したがって、本発明の種結晶固定剤を用いれば、比較例の種結晶固定剤を用いる場合に比べて約1桁の欠陥密度の低減が可能である。

【0020】

【発明の効果】本発明の種結晶固定剤を用いると、高温加熱処理等の特別な接着工程を経ることなく、種結晶を種結晶載置部に容易に設置することができ、しかも充分な接着強度にて設置された状態で種結晶上に単結晶を成長させることができるので、単結晶の製造が容易となる。又、種結晶と種結晶載置部の密着性が良く、加えてそれらの間が略閉空間となるため、（1）種結晶と種結晶載置部の間に生じる再結晶化の抑制、（2）成長時の種結晶の面内温度分布の均一化、により成長する単結晶中の欠陥密度が大幅に減少する。そのため、大面積の単結晶インゴットを高品質にしかも再現性良く製造することが可能となった。又、得られた単結晶を半導体基板として使用することにより、歩留まりよく半導体デバイスを作製することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の種結晶固定剤を使用して炭化珪素単結晶を製造する場合に用いる昇華法成長装置の概略構成図である。

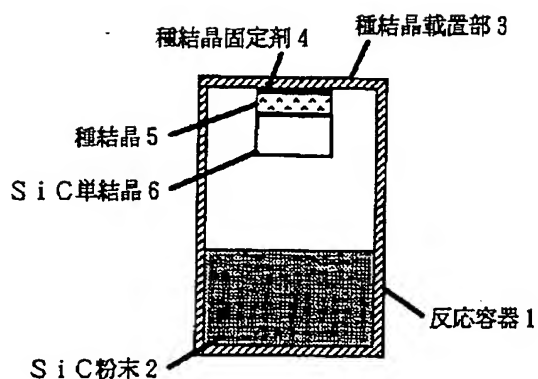
【図2】種結晶載置部への種結晶の設置方法を示す工程図である。

【符号の説明】

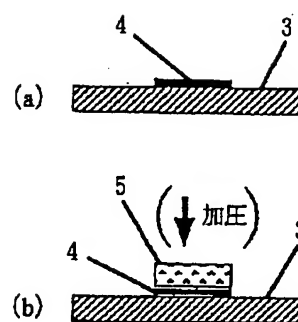
1 : 反応容器
2 : SiC粉末
3 : 種結晶載置部

4 : 種結晶固定剤
5 : 種結晶
6 : SiC単結晶

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72) 発明者 杉山 尚宏
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内
(72) 発明者 谷 俊彦
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 神谷 信雄
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内
(72) 発明者 廣瀬 富佐雄
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会
社デンソー内